

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23G 1/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/31296 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Juni 1999 (24.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07866 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Dezember 1998 (03.12.98) (30) Prioritätsdaten: 197 55 350.8 12. Dezember 1997 (12.12.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GIORDANI, Paolo [IT/IT]; Via Vappuccini, 80/A, I-26013 Crema (IT). TRASATTI, Stefano [IT/IT]; Piazza Guardi, 4, I-20133 Milano (IT). COMNINELLIS, Christos [GR/CH]; Chemin des Esserts, CH-1031 Mex (CH).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, UZ, VN, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR PICKLING AND PASSIVATING SPECIAL STEEL (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BEIZEN UND PASSIVIEREN VON EDELSTAHL (57) Abstract <p>The invention relates to a method for pickling and/or passivating special steel. The steel is brought into contact with an aqueous treatment solution with a pH value that is below or equal to 2.5 at a temperature of 30–70 °C. Said solution contains 15–110g/l ferrous ions. The inventive method is characterized in that the Fe (II) formed during the pickling process is oxidized into a trivalent state by bringing the treatment solution into contact with oxygen in the presence of 50 – 2000 mg/l copper (II) ions. The preferred copper concentration is 200–6000 mg/l. A pickling solution devoid of nitric acid and containing a mixture of sulphuric acid and hydrofluoric acid can, for instance, be used.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zum Beizen und/oder Passivieren von Edelstahl, wobei man den Edelstahl mit einer wässrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert kleiner oder gleich 2,5 mit einer Temperatur im Bereich von 30 bis 70 °C in Kontakt bringt, die 15 bis 100 g/l Eisenionen enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man das während des Beizprozesses gebildete Fe(II) zur dreiwertigen Stufe oxidiert, indem man die Behandlungslösung in Gegenwart 50 bis 2000 mg/l Kupfer(II)-Ionen mit Sauerstoff in Kontakt bringt. Die bevorzugte Kupferkonzentration liegt im Bereich von 200 bis 600 mg/l. Beispielsweise kann eine Beizlösung verwendet werden, die frei ist von Salpetersäure und die ein Gemisch aus Schwefelsäure und Flusssäure enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

"Verfahren zum Beizen und Passivieren von Edelstahl"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beizen und/oder Passivieren von Edelstahl (auch als „rostfreier Stahl“ bezeichnet). Als nichtrostend bzw. rostfrei werden im allgemeinen Sprachgebrauch Stähle bezeichnet, bei denen unter üblichen Umweltbedingungen wie z. B. der Anwesenheit von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und in wäßrigen Lösungen die Rostbildung verhindert wird. Härteren Korrosionsbedingungen wie beispielsweise Säuren und Salzlösungen widerstehen die meist höherlegierten sogenannten korrosionsbeständigen oder säurebeständigen Stähle. Zusammenfassend werden diese Stähle als Edelstähle bezeichnet. In Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 22, SS. 106-112 und in der Deutschen Industrienorm DIN 17440, Juli 1985, ist eine Auflistung der technisch wichtigsten Edelstähle mit ihren Werkstoffnummern, Bezeichnungen und Legierungskomponenten sowie mechanischen und chemischen Eigenschaften enthalten. Edelstähle sind eisenbasierte Legierungen, die mindestens 10 % Chrom enthalten. Die Bildung von Chromoxid auf der Materialoberfläche verleiht den Edelstählen ihren korrosionsresistenten Charakter.

Edelstähle lassen sich einteilen in die Familien: austenitische Stähle, ferritische Stähle, martensitische Stähle, ausscheidungsgehärtete Stähle und Duplexstähle. Diese Gruppen unterscheiden sich in ihren physikalischen und mechanischen Eigenschaften sowie in ihrer Korrosionsresistenz, die durch die verschiedenen Legierungsbestandteile hervorgerufen werden. Austenitische Edelstähle werden als Edelstähle der Serien 200 und 300 gelistet. Sie sind die am weitesten verbreiteten Edelstähle und repräsentieren 65 bis 85 % des Edelstahlmarktes. Sie sind chemisch dadurch charakterisiert, daß sie einen Chromgehalt $>17\%$ und einen Nickelgehalt $>8\%$ aufweisen. Sie haben eine kubisch flächenzentrierte Struktur und sind hervor-

ragend form- und schweißbar. Am weitesten verbreitet ist hier vermutlich der Typ UNS S 30400 (Typ 304), oder „18/8“. Modifikationen hiervon sind S 32100 (stabilisiert mit Titan) und S 34700 (stabilisiert mit Niob). Für erhöhten Korrosionswiderstand stehen Legierungen mit höheren Gehalten an Chrom, Nickel oder Molybdän zur Verfügung. Beispiele sind S 31600, S 31700, S 30900 und S 31000. Die 200-Serie der austenitischen Edelstähle hat demgegenüber einen verringerten Nickelgehalt und enthält stattdessen Mangan.

Beim Glühen bzw. Warmwalzen etc. von Edelstahl bildet sich an der Oberfläche eine Schicht von Zunder aus, die der Stahloberfläche das erwünschte metallisch-glänzende Aussehen nimmt. Nach diesem Produktionsschritt muß diese Oberflächenschicht daher entfernt werden. Dies kann durch das erfindungsgemäße Beizverfahren erfolgen. Die zu entfernende oxidhaltige Oberflächenschicht unterscheidet sich grundlegend von der Oxidschicht auf niedriglegierten Stählen oder auf Kohlenstoffstählen. Außer Eisenoxiden enthält die Oberflächenschicht Oxide der Legierungselemente wie beispielsweise Chrom, Nickel, Aluminium, Titan oder Niob. Besonders beim Heißwalzen reichert sich die Oberflächenschicht an Chromoxid an, da Chrom thermodynamisch unedler ist als Eisen. Hierdurch wird Chrom gegenüber Eisen in der Oxidschicht angereichert. Umgekehrt führt dies dazu, daß die Stahlschicht unmittelbar unter der Oxidschicht an Chrom verarmt ist. Ein Beizprozeß mit geeigneten sauren Beizlösungen löst bevorzugt diese chromverarmte Schicht unterhalb der Oxidschicht auf, so daß die Oxidschicht abgesprengt wird.

Nach dem Beizen ist die Oberfläche chemisch aktiviert, so daß sie sich an der Luft wieder mit einer optisch störenden Oberflächenschicht überzieht. Dies kann dadurch verhindert werden, daß man die frisch gebeizten Oberflächen nach oder während dem Beizen passiviert. Dies kann in Behandlungslösungen ähnlich den Beizlösungen erfolgen, wobei man für die Passivierung jedoch ein höheres Redoxpotential einstellt als für den Beizvorgang. Durch den gezielten

Passivierungsschritt bildet sich an der Metalloberfläche eine optisch nicht sichtbare Passivierungsschicht aus. Hierdurch bewahrt die Stahloberfläche ihr metallisch-glänzendes Aussehen. Ob eine Behandlungslösung gegenüber Edelstahl beizend oder passivierend wirkt, hängt bei den erfindungsgemäßen Lösungen hauptsächlich vom eingestellten Redoxpotential ab. Saure Lösungen mit pH-Werten unterhalb von etwa 2,5 wirken beizend, wenn sie aufgrund der Anwesenheit von Oxidationsmitteln ein Redoxpotential gegenüber einer Silber/Silberchloridelektrode im Bereich von etwa 200 bis etwa 350 mV aufweisen. Erhöht man das Redoxpotential auf Werte oberhalb etwa 350 mV, wirkt die Behandlungslösung passivierend.

Beizverfahren für Edelstahl sind in der Technik gut bekannt. Ältere Verfahren verwenden Salpetersäure-haltige Beizbäder. Diese enthalten häufig zusätzlich Flußsäure, die durch ihre komplexierende Wirkung gegenüber Eisenionen den Beizvorgang fördert. Derartige Beizbäder sind zwar ökonomisch effizient und technisch zufriedenstellend, weisen jedoch den großen ökologischen Nachteil auf, daß sie beträchtliche Mengen Stickoxide emittieren und daß hohe Nitratkonzentrationen ins Abwasser gelangen. Die erforderlichen Absaugvorrichtungen verteuern den Prozeß und die letztlich in die Atmosphäre gelangenden Stickoxidsmengen haben ein beträchtliches umweltschädigendes Potential.

Daher wurde in der Technik intensiv nach alternativen Beiz- und Passivierverfahren gesucht, die ohne Verwendung von Salpetersäure auskommen. Ein möglicher Ersatz für die Oxidationswirkung der Salpetersäure sind Fe(III)-Ionen. Ihre Konzentration wird durch Wasserstoffperoxid, das den Behandlungsbädern kontinuierlich oder diskontinuierlich zugesetzt wird, aufrecht erhalten. Derartige Beiz- oder Passivierungsbäder enthalten etwa 15 bis etwa 65 g/l dreiwertige Eisenionen. Während des Beizvorgangs werden dreiwertige Eisenionen zur zweiwertigen Stufe reduziert. Gleichzeitig werden aus der gebeizten Oberfläche weitere zweiwertige Eisenionen herausgelöst. Das Beizbad verarmt daher während des Betriebs an

dreiwertigen Eisenionen, während sich zweiwertige Eisenionen anreichern. Hierdurch verschiebt sich das Redoxpotential der Behandlungslösung, so daß diese schließlich ihre Beizwirkung verliert.

Durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Zugabe von Oxidationsmitteln wie beispielsweise Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel wie Perborate, Persäuren oder auch organische Peroxide oxidiert man zweiwertige Eisenionen zurück zur dreiwertigen Stufe. Hierdurch bleibt das für die Beiz- bzw. Passivierung erforderliche Redoxpotential erhalten.

Beispielsweise beschreibt die EP-B-505 606 ein Salpetersäure-freies Verfahren zum Beizen und Passivieren von rostfreiem Stahl, bei dem man das zu behandelnde Material mit einem Bad in Berührung bringt, das eine Temperatur zwischen 30 und 70 °C aufweist und das zumindest zu Beginn des Beizvorgangs mindestens 150 g/l Schwefelsäure, mindestens 15 g/l Fe(III)-Ionen und zumindest 40 g/l HF enthält. Weiterhin enthält dieses Bad bis zu etwa 1 g/l Additive wie nichtionische Tenside und Beizinhibitoren. Dem Bad gibt man kontinuierlich oder diskontinuierlich solche Mengen Wasserstoffperoxid zu, daß das Redoxpotential im erwünschten Bereich gehalten wird. Auch die anderen Badbestandteile werden derart nachdosiert, daß deren Konzentration im optimalen Arbeitsbereich bleibt. Durch Einblasen von Luft wird das Beizbad in Bewegung gehalten. Eine Bewegung des Beizbades ist erforderlich, um ein gleichmäßiges Beizergebnis zu erzielen. Ein ähnliches Verfahren, das sich hiervon im wesentlichen nur durch das eingestellte Redoxpotential unterscheidet, ist in der EP-A-582 121 beschrieben.

Die vorstehend genannten Beizverfahren arbeiten technisch zufriedenstellend und haben den ökologischen Vorteil, keine Stickoxide in die Umwelt zu emittieren. Ökonomisch nachteilig ist jedoch die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Zum einen erhöht der Verbrauch von Wasserstoffperoxid die

Kosten des Beizverfahrens, zum anderen ist die Herstellung von Wasserstoffperoxid energieintensiv.

Wünschenswert wäre es, zur Oxidation des zweiwertigen Eisens in den Beiz- bzw. Passivierungsbädern zur dreiwertigen Stufe direkt Sauerstoff oder Sauerstoff-haltige Gase wie im Idealfall Luft einsetzen zu können. Die ökologischen und ökonomischen Nachteile bekannter Beizverfahren würden hierdurch vermieden. Die Erfahrung beim Umwälzen von Beizbädern durch Einblasen von Luft zeigt jedoch, daß bei den üblichen Beizbädern die Oxidation des zweiwertigen Eisens nicht in ausreichendem Maße erfolgt. Daher besteht ein Bedarf an verbesserten Beiz- bzw. Passivierverfahren, bei denen durch geeignete Badzusätze die Oxidation des zweiwertigen Eisens durch Sauerstoff beschleunigt wird.

Die EP-A-795 628 beschreibt ein Verfahren zum Beizen von Edelstahl, bei dem das entstehende zweiwertige Eisen in einem externen Festbettreaktor katalytisch zur dreiwertigen Stufe oxidiert wird. Als Oxidationsmittel dient reiner Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gas. Bei diesem Verfahren wird ein Teil des Beizbades in einen Oxidationsreaktor überführt, der einen Katalysator in fester Form enthält. Als Katalysator werden Edelmetalle wie insbesondere Platin eingesetzt. Weiterhin können Palladium, Ruthenium, Rhodium, Gold und deren Legierungen verwendet werden. Die katalytische Oxidation des zweiwertigen Eisens erfolgt demnach mit einem heterogenen Katalysator.

Aus technischen Prozessen zur Herstellung von Eisen(III)-Sulfat ist bekannt, zweiwertiges Eisen in schwefelsaurer Lösung durch Sauerstoff in Gegenwart von katalytischen Mengen Kupferionen zur dreiwertigen Stufe zu oxidieren. Beispielsweise beschreibt die US-A-4 707 349 ein Verfahren zur Herstellung von Eisen(III)-Sulfat, bei dem man eine Lösung von Eisen(II)-Sulfat in Gegenwart von etwa 200 ppm Kupferionen zu Eisen(III)-Sulfat oxidiert. Ein Überschuß an Schwefelsäure soll hierbei vermieden werden.

Die Kinetik der Oxidation von Fe(II) in salz- oder schwefelsaurer Lösung durch molekularen Sauerstoff in Gegenwart eines Kupferkatalysators wurde in einem Konferenzbericht beschrieben (Y. Awakura, M. Iwai, H. Majima „Oxidation of Fe(II) in HCl and H₂SO₄ solutions with molecular oxygen in the presence and absence of a cupric catalyst“, Iron Control Hydrometall. [Int.-Symp.] (1986), S. 202-222; herausgegeben von J. Dutrizac und A. Monhemius, Horwood-Verlag, Chichester, England).

Bisher war es jedoch nicht bekannt, zweiwertiges Eisen bei den speziellen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen von Beiz- bzw. Passivierungsbädern für Edelstahl mit der erforderlichen Geschwindigkeit durch Sauerstoff in Gegenwart eines homogenen Kupferkatalysators zur dreiwertigen Stufe zu oxidieren. Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein ökonomisch und ökologisch verbessertes Beizverfahren für Edelstahl zur Verfügung zu stellen, bei dem molekularer Sauerstoff zur Oxidation von zweiwertigen Eisenionen eingesetzt wird, ohne daß es dabei zur Beeinträchtigung der Oberflächenqualität durch den Katalysator kommt.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Beizen und/oder Passivieren von Edelstahl, wobei man den Edelstahl mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert kleiner oder gleich 2,5 mit einer Temperatur im Bereich von 30 bis 70°C in Kontakt bringt, die 15 bis 100 g/l Eisenionen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man das während des Beizprozesses gebildete Fe(II) zur dreiwertigen Stufe oxidiert, indem man die Behandlungslösung in Gegenwart 50 bis 2000 mg/l Kupfer(II)-Ionen mit Sauerstoff in Kontakt bringt.

Die katalytische Oxidation erfolgt also homogen. Vorzugsweise liegt der Cu(II)-Gehalt im Bereich von 200 bis 600 mg/l. Cu(II) kann als wasserlösliches Salz wie beispielsweise Chlorid, Acetat oder vorzugsweise Sulfat eingesetzt werden. Bei geringeren Kupferkonzentrationen wird die Oxidationsreaktion zu langsam. Höhere

Kupferkonzentrationen beschleunigen die Oxidation weiter, führen jedoch zunehmend zu einer Gefahr einer unerwünschten Wiederablagerung von Kupfer auf den gebeizten Oberflächen. Versuche der Patentanmelder haben gezeigt, daß austenitische Edelstähle im Gegensatz zu martensitischen und ferritischen Edelstählen besonders wenig zur Wiederablagerung von Kupfer neigen. Daher ist das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere für austenitischen Edelstahl geeignet. Bei austenitischem Edelstahl ist eine größere Spannweite der einsetzbaren Kupferkonzentrationen möglich als bei anderen Edelstahlsorten. Bei diesen anderen Edelstahlsorten sollte bevorzugt mit Kupferkonzentrationen gearbeitet werden, die im Bereich von etwa 50 bis etwa 300 mg/l liegen. Sollte je nach Aggressivität der Beizlösung auch hierbei eine Anlagerung von Kupfer stattfinden, kann das abgeschiedene Kupfer in einem nachfolgenden Behandlungsschritt durch Oxidation mit beispielsweise Salpetersäure oder Wasserstoffperoxid wieder entfernt werden. Da jedoch vorzugsweise auf eine solche Nachbehandlung verzichtet werden soll, ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders zum Beizen und/oder Passivieren von austenitischem Edelstahl geeignet.

Um eine ausreichende Beizwirkung zu erzielen, muß die wäßrige Behandlungslösung einen pH-Wert $\leq 2,5$, vorzugsweise $< 2,0$ aufweisen. Die Einstellung des sauren pH-Werts der Behandlungslösung kann dabei mit beliebigen Säuren erfolgen, sofern diese nicht zu einer Belagsbildung auf der Edelstahloberfläche führen. Beispielsweise geeignet sind die im Stand der Technik für Beizlösungen verbreiteten Säuren Salpetersäure, Salzsäure, Flußsäure, Schwefelsäure oder auch starke organische Säuren. Diese können auch im Gemisch miteinander eingesetzt werden. Insbesondere Flußsäure wird zusammen mit anderen Säuren eingesetzt, da sie durch die komplexierende Wirkung für Eisenionen den Beizvorgang fördert.

Beispielsweise kann eine Behandlungslösung eingesetzt werden, die 30 bis 180 g/l Schwefelsäure enthält. Weiterhin kann eine Behandlungslösung eingesetzt werden,

die 1 bis 60 g/l Flußsäure enthält. Vorzugsweise verwendet man eine Behandlungslösung, die sowohl Schwefel- als auch Flußsäure enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann durchgeführt werden mit Beizlösungen, die Salpetersäure, ggf. im Gemisch mit anderen Säuren wie insbesondere Flußsäure, enthalten. Aufgrund der einleitend beschriebenen ökologischen und ökonomischen Nachteile von Salpetersäure verwendet man im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch vorzugsweise eine Behandlungslösung, die frei ist von Salpetersäure.

Ein Anteil der Eisenionen in der Behandlungslösung muß in der dreiwertigen Form vorliegen. Diese Eisen(III)-Ionen wirken als Oxidationsmittel in einer Reduktions-Oxidations-Reaktion, bei der sie das metallische Eisen der chromverarmten metallischen Oberflächenschicht zur zweiwertigen Stufe oxidieren und hierdurch die Schicht auflösen. Die Behandlungslösung soll daher mindestens 10 g/l, vorzugsweise mehr als 20 g/l Eisen(III)-Ionen enthalten.

Bei der Redoxreaktion der Eisen(III)-Ionen mit den Bestandteilen der Stahloberfläche bilden sich Eisen(II)-Ionen. Diese Eisen(II)-Ionen werden erfindungsgemäß dadurch zur dreiwertigen Stufe zurückoxidiert, daß man die Behandlungslösung in Gegenwart katalytisch wirkender Kupfer(II)-Ionen im gesamten Konzentrationsbereich mit Sauerstoff in Kontakt bringt. Dabei kann reiner Sauerstoff oder ein Sauerstoff-haltiges Gas eingesetzt werden. Aus ökonomischen Gründen ist als Sauerstoff-haltiges Gas insbesondere Luft geeignet.

Ob eine oxidierende saure Behandlungslösung eher beizend oder eher passivierend wirkt, hängt von ihrem Reduktions-Oxidations-Potential (= "Redoxpotential") ab, das unter anderem mit dem Verhältnis Fe(III) zu Fe(II) zusammenhängt (hierauf wird weiter unten näher eingegangen). Aus der Polarisationskurve der zu behandelnden Edelstahlsorte kann entnommen werden, in welchen

Potentialbereichen Säuren das Metall angreifen und damit beizend wirken und in welchen Potentialbereichen Passivierung eintritt.

Beizwirkung setzt eine gewisse Mindest-Oxidationskraft voraus, die sich einstellt, wenn das Verhältnis Fe(III) zu Fe(II) unter den sonstigen Bedingungen des Anspruchs 1 größer als etwa 0,3 ist. Demgemäß bringt man in einer Ausführungsform der Erfindung die Behandlungslösung mit so viel Sauerstoff in Kontakt, daß das Verhältnis von Fe(III) zu Fe(II) mindestens 0,3 ist. Bei höheren Redoxpotentialen, beispielsweise solchen, bei denen das Verhältnis von Fe(III) zu Fe(II) >1 ist, kann die Behandlungslösung je nach Polarisationskurve des Materials beizend oder passivierend wirken. Demgemäß bringt man in einer weiteren Ausführungsform die Behandlungslösung mit so viel Sauerstoff in Kontakt, daß das Verhältnis von Fe(III) zu Fe(II) mindestens 1 ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch so betrieben werden, daß man anstelle des Verhältnisses Fe(III) zu Fe(II) das Redoxpotential der Lösung zur Beurteilung heranzieht, ob die Lösung ein ausreichendes Beiz- und/oder Passivierungsvermögen aufweist. Um beizend zu wirken, soll die Behandlungslösung ein Redoxpotential relativ zu einer Silber/Silberchloridelektrode von mindestens 200 mV haben. Vorzugsweise beträgt das Redoxpotential mindestens 220 mV und insbesondere mindestens 250 mV. Die Obergrenze des einzustellenden Potentialbereichs kann bei etwa 800 mV gewählt werden. Dabei wirken Behandlungslösungen mit Redoxpotentialen unterhalb von etwa 350 mV vor allem beizend, während Behandlungslösungen mit Redoxpotentialen von 350 mV und darüber meist passivierend wirken.

Außer von dem Konzentrationsverhältnis von Fe(III) zu Fe(II) gemäß der Nernstschen Gleichung hängt das Redoxpotential sowohl von der Konzentration der Schwefelsäure als auch der Flußsäure ab. Dabei führt bei sonst gleichen Bedingungen eine Konzentrationserhöhung der Schwefelsäure zu einer Potential-

zunahme und eine Konzentrationserhöhung der Flußsäure zu einer Potentialabnahme.

Das Verfahren kann so durchgeführt werden, daß man die gesamte Behandlungslösung in dem Beiz- bzw. Passivierungsbad mit Sauerstoff in Kontakt bringt. Dies ist auch die bevorzugte Verfahrensweise, da sie anlagentechnisch einfach zu realisieren ist. Das Durchleiten eines sauerstoffhaltigen Gases durch die Behandlungslösung hat den zusätzlichen Vorteil, daß diese in Bewegung gehalten wird. Hierauf wird weiter unten näher eingegangen.

Alternativ führt man das Verfahren derart durch, daß man diskontinuierlich oder vorzugsweise kontinuierlich einen Teil der Behandlungslösung entnimmt, für die zur Einstellung des angestrebten Redoxpotentials bzw. des angestrebten Gewichtsverhältnisses von Fe(III) : Fe(II) erforderlichen Zeit mit Sauerstoff in Kontakt bringt und anschließend wieder mit dem Rest der Behandlungslösung vereinigt.

Während des Inkontaktbringens mit Sauerstoff weist die Behandlungslösung unabhängig von der Verfahrensweise vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von etwa 40 bis etwa 60 °C auf. Die optimale Arbeitstemperatur der Behandlungslösung, die im wesentlichen auch der Temperatur beim Durchleiten von Sauerstoff entspricht, hängt von der Geometrie der zu beizenden Teile ab. Für kompakt-längliche Produkte wie beispielsweise Stäbe, Röhren oder Barren liegt die bevorzugte Arbeitstemperatur in der Regel zwischen 40 und 60 °C. Für flache Produkte wie Bänder und Platten, die vorzugsweise in einem kontinuierlichen Prozeß mit kürzeren Beizzeiten behandelt werden, wählt man vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 50 bis 70 °C. Unter sonst gleichen Bedingungen nimmt die Beizrate mit der Temperatur zu.

Das Verfahren wird am einfachsten dadurch durchgeführt, daß man ein sauerstoffhaltiges Gasgemisch wie beispielsweise Luft in Form möglichst feiner Gasblasen durch die Behandlungslösung hindurchleitet. Hierzu kann man sich entweder möglichst feine Löcher aufweisender Rohre oder Platten, Fritten oder gasdurchlässiger Membranen bedienen. Durch eingebrachte Füllkörper läßt sich der Kontakt des Gases mit der Flüssigkeit verbessern. Hierdurch wird die Oxidation des Fe(II) zu Fe(III) beschleunigt. Eine senkrecht stehende langgestreckte Form des Reaktionsgefäßes verlängert den Kontakt der Behandlungslösung mit dem Sauerstoff und fördert so die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III).

Die Effizienz der Oxidationsreaktion läßt sich steigern, wenn man anstelle von Luft mit Sauerstoff angereicherte Luft oder reinen Sauerstoff durch die Behandlungslösung leitet. Durch Anwendung von Druck läßt sich die Oxidationsreaktion weiter beschleunigen. Die Zeitdauer des Inkontaktbringens mit Sauerstoff bzw. die eingesetzte Sauerstoffmenge steuert man vorzugsweise durch die Messung des Redoxpotentials, beispielsweise mit einer Redoxelektrode. Hierdurch kann man erkennen, ob der erwünschte Wert des Redoxpotentials bzw. der erwünschte Oxidationsgrad der Eisenionen erreicht ist.

Durch die beschriebene Verfahrensweise ist es demnach möglich, preiswerten Sauerstoff als Oxidationsmittel im Beizprozeß einzusetzen und auf sonstige Oxidationsmittel wie beispielsweise Wasserstoffperoxid weitgehend zu verzichten. Soll aus besonderen Gründen ein besonders hohes Redoxpotential der Lösung erwünscht sein, ist es selbstverständlich möglich, dieses durch Zugabe zusätzlicher Oxidationsmittel wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, Persulfate oder ähnlich wirkender Reagenzien einzustellen. Vorzugsweise und ökonomisch besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch so betrieben, daß Sauerstoff als einziges Oxidationsmittel eingesetzt wird, um Fe(II) zu Fe(III) zu oxidieren.

Eine wesentliche Komponente des Beizbades stellen Fluorwasserstoff bzw. die hieraus gebildeten Fluoridionen dar. Diese komplexieren insbesondere die dreiwertigen Eisenionen und halten sie so in Lösung. Daher sollte die Behandlungslösung um so mehr Fluorwasserstoff bzw. Fluoridionen enthalten, je höher die Konzentration der dreiwertigen Eisenionen eingestellt wird. Die Anpassung der Fluoridionenkonzentration an den Eisengehalt ist insbesondere bei Behandlungslösungen wichtig, die als Beizlösungen eingesetzt werden. Durch das beim Beizvorgang herausgelöste zweiwertige Eisen und dessen katalytischer Oxidation zur dreiwertigen Stufe erhöht sich die Konzentration an dreiwertigem Eisen während der Anwendungsdauer des Verfahrens. Zur Stabilisierung dieser Lösungen sind daher Fluoridionen-Konzentrationen in der oberen Hälfte des beanspruchten Bereichs, beispielsweise von etwa 25 bis etwa 40 g/l erforderlich. Setzt man die Behandlungslösung als Passivierbad ein, wird aus der Metalloberfläche kein weiteres Eisen herausgelöst, so daß sich dessen Konzentration im Passivierbad nicht erhöht. Demgemäß ist eine Konzentration an Fluoridionen in der unteren Hälfte des beanspruchten Bereichs, beispielsweise von 1 bis 25 g/l ausreichend.

Beispielsweise können Beizlösungen folgender Zusammensetzung eingesetzt werden, die zur erfindungsgemäßen katalytischen Oxidation von Fe(II) zusätzlich vorzugsweise 200 bis 600 mg/l Cu(II)-Ionen enthalten können (Konzentrationen in g/l):

	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 4
H ₂ SO ₄	110	110	110	110
HF	30	10	10	30
Fe(III)	20	40	30	30
Fe(II)	40	20	30	30

Für das erfindungsgemäße Verfahren setzt man vorzugsweise Behandlungslösungen ein, die außer den vorstehend genannten Komponenten zusätzlich insgesamt etwa 0,1 bis etwa 2 g/l nichtionische Tenside und/oder Beizinhibitoren enthalten. Hierdurch erhält man bei der Beizreaktion besonders gleichmäßige Oberflächen von optisch attraktivem Aussehen.

Der Erfolg des Beizverfahrens hängt davon ab, daß pro Zeiteinheit eine ausreichende Anzahl Fe(III)-Ionen in Kontakt mit der Oberfläche des Behandlungsguts kommen, um dort die Redoxreaktion mit dem metallischen Eisen auszulösen. Daher ist es empfehlenswert, das Behandlungsgut oder vorzugsweise die Behandlungslösung ständig in Bewegung zu halten. Hierdurch wird die Grenzschicht der Lösung an der Oberfläche des Behandlungsgutes rasch erneuert, so daß die gebildeten Fe(II)-Ionen abtransportiert und neue Fe(III)-Ionen an die Oberfläche herangeführt werden. Zu geringer Stoffaustausch an der Oberfläche des Behandlungsguts führt jedoch nicht nur zu einer verlangsamten Beizreaktion, sondern kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren die unerwünschte Folge haben, daß sich elementares Kupfer an der Metalloberfläche niederschlägt. Diese Gefahr besteht insbesondere bei komplex geformten Gegenständen wie beispielsweise Drahtbunden, wo bei nahe beieinanderliegenden Drahtoberflächen nur eine eingeschränkte Bewegungsmöglichkeit der Lösung gegeben ist. Um eine wirtschaftlich sinnvolle Beizgeschwindigkeit zu erreichen und um die Gefahr einer Kupferabscheidung zu verringern, ist es daher empfehlenswert, für eine starke Bewegung der Behandlungslösung gegenüber der Oberfläche des Behandlungsguts zu sorgen, beispielsweise durch kräftige Durchmischung der Behandlungslösung. Hierfür kann es im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens bereits ausreichen, diejenige Luftmenge durch die Lösung zu leiten, die man für die angestrebte Oxidation des Fe(II) benötigt. Führt man den für diese Reaktion benötigten Sauerstoff jedoch nicht in Form eines starken Luftstroms, sondern beispielsweise in Form feiner Gasblasen oder durch Membranen zu, so kann es erforderlich sein, durch zusätzliches Einblasen von Luft

oder ggf. auch durch Rühr- oder Umpumpeinrichtungen die Behandlungslösung in Bewegung zu halten.

Die Ausführung der Erfindung wird durch folgende Beispiele illustriert:

Ausführungsbeispiele

Analytik:

Der Gehalt an zweiwertigem Eisen in der Behandlungslösung kann in schwefelsaurer Lösung manganometrisch bestimmt werden. Zur Bestimmung des dreiwertigen Eisens gibt man der Behandlungslösung Calciumchlorid oder Lanthannitrat zu, um Fluorid-ionen auszufällen und hierdurch die Fluoroeisenkomplexe zu zerstören. Anschließend gibt man in Gegenwart von Salzsäure Kaliumjodid zu, wobei das Jodid durch das dreiwertige Eisen zu elementarem Jod oxidiert wird. Dieses wird konventionell durch Titration mit Thiosulfat bestimmt.

Für die Oxidationsversuche wurde eine Beizlösung folgender Zusammensetzung verwendet:

120 g/l H_2SO_4

25 g/l Fe(III)

25 g/l HF

Fe(II) in g/l gemäß Tabellen

Cu(II) in mg/l gemäß Tabellen (zuge setzt als Kupfersulfat).

In jeweils 100 ml der Lösung wurde bei der angegebenen Temperatur Luft bzw. Sauerstoff über eine Glasfritte eingeleitet. Soweit nicht anders angegeben, betrug der Gasfluß ein Liter pro Minute.

Beispiel 1

Die Beizlösung enthielt 40 g/l Fe(II) und 200 ppm Kupferionen. Bei einer Temperatur der Lösung von 23 °C wurde Luft durch 100 ml Lösung geleitet und die Abnahme des Gehalts an Fe(II) bestimmt. Ergebnis:

Ausgangswert:	40 g/l
nach 1 Stunde	39 g/l
nach 2 Stunden	38,5 g/l
nach 3 Stunden	38 g/l

Aus diesen Daten läßt sich errechnen, daß die Umwandlungsrate von Fe(II) in Fe(III) (im Folgenden als σ bezeichnet) 13,7 kg pro m³ Beizlösung und Tag beträgt.

Beispiel 2:

Die Umwandlungsrate σ (in kg/m³ x Tag) wurde für unterschiedliche Cu(II)-Konzentrationen analog zu Beispiel 1 bestimmt (Badtemperatur: 23 °C). Ergebnis:

Cu(II)-Konzentration (ppm)	σ (kg/m ³ x Tag)
200	13,7
400	37,3
600	40

Beispiel 3:

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei anstelle von Luft Sauerstoffgas technischer Reinheit durch die Beizlösung geleitet wurde. Ergebnis:

Cu(II)-Konzentration (ppm)	σ (kg/m ³ x Tag)
200	41,1
400	70,7
600	81,0

Beispiel 4:

Bei konstanter Cu(II)-Konzentration von 200 ppm wurde die Umwandlungsrate σ beim Durchleiten von Luft durch die Beizlösung als Funktion der Temperatur der Beizlösung bestimmt. Ergebnis:

Temperatur (°C)	σ (kg/m ³ x Tag)
23	13,8
40	53,9
60	73,1

Beispiel 5:

Beispiel 4 wurde mit Sauerstoff anstelle von Luft wiederholt. Ergebnis:

Temperatur (°C)	σ (kg/m ³ x Tag)
23	41,1
40	126,5
60	205,3

Beispiel 6:

Bei einer Cu(II)-Konzentration von 600 ppm und einer Badtemperatur von 23 °C wurde der Effekt der durchgeleiteten Luftmenge auf die Umwandlungsrate σ überprüft. Ergebnis:

Luftfluß (Liter/Minute)	σ (kg/m ³ x Tag)
1	40
0,7	37,6

Beispiel 7:

Bei einer Badtemperatur von 23 °C, einer Cu(II)-Konzentration von 250 ppm und einer Durchleitungsgeschwindigkeit von Luft von 1 Liter/Minute wurde der Einfluß von Füllkörpern (Hohlzylinder aus Kunststoff) in der durchgasten Beizlösung auf die Umwandlungsrate σ untersucht. Ergebnis:

Ohne Füllkörper $\sigma = 32,7 \text{ kg/m}^3 \times \text{Tag}$

Mit Füllkörper $\sigma = 53,2 \text{ kg/m}^3 \times \text{Tag}$.

Der Versuch zeigt, daß zusätzliche Oberflächen in der Beizlösung den Kontakt der Beizlösung mit dem Gas und damit auch die Umwandlungsrate verbessern.

Beispiel 8:

Es wurde eine Beizlösung folgender Zusammensetzung eingesetzt:

110 g/l H_2SO_4

20 g/l Fe(II)

40 g/l Fe(II)

25 g/l HF

Die Lösung wurde mit unterschiedlichen Kupfermengen gemäß Tabelle versetzt. Bei einer Temperatur von 55 °C wurde ein Liter Luft pro Minute durch die Lösung geleitet. Dabei wurde der Anstieg des Redox-Potentials (infolge der Oxidation von Fe(II) zu Fe(III)), gemessen gegenüber einer gesättigten Kalomel-Elektrode (SCE), als Funktion der Zeit verfolgt. Die Potentialwerte sind in die nachstehende Tabelle eingetragen. Sie zeigen, daß in allen drei Lösungen die Redox-Potentiale mit der Zeit ansteigen und daß dieser Anstieg um so ausgeprägter ist, je mehr Kupfer die Lösung enthält.

Zeit / Cu-Konzentration	400 ppm Cu	1000 ppm Cu	2000 ppm Cu
Start	266 mV	266 mV	266 mV
1 Stunde	295 mV	303 mV	311 mV
2 Stunden	310 mV	317 mV	330 mV
3 Stunden	319 mV	324 mV	339 mV
4 Stunden	326 mV	336 mV	350 mV
5 Stunden	330 mV	342 mV	356 mV

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beizen und/oder Passivieren von Edelstahl, wobei man den Edelstahl mit einer wäßrigen Behandlungslösung mit einem pH-Wert kleiner oder gleich 2,5 mit einer Temperatur im Bereich von 30 bis 70°C in Kontakt bringt, die 15 bis 100 g/l Eisenionen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man das während des Beizprozesses gebildete Fe(II) zur dreiwertigen Stufe oxidiert, indem man die Behandlungslösung in Gegenwart 50 bis 2000 mg/l Kupfer(II)-Ionen mit Sauerstoff in Kontakt bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung 30 bis 180 g/l Schwefelsäure enthält.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung 1 bis 60 g/l HF enthält.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung frei ist von Salpetersäure.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlungslösung in Gegenwart 200 bis 600 mg/l Kupfer(II)-Ionen mit Sauerstoff in Kontakt bringt
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlungslösung mit so viel Sauerstoff in Kontakt bringt, daß das Verhältnis von Fe(III) zu Fe(II) mindestens 0,3 ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlungslösung mit so viel Sauerstoff in Kontakt bringt, daß das Verhältnis von Fe(III) zu Fe(II) mindestens 1 ist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung mindestens 20 g/l Fe(III) enthält.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlungslösung mit so viel Sauerstoff in Kontakt bringt, daß das Redoxpotential der Behandlungslösung relativ zu einer Silber/Silberchloridelektrode im Bereich von 200 bis 800 mV liegt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Anteil der Behandlungslösung entnimmt, mit Sauerstoff in Kontakt bringt und anschließend wieder mit dem Rest der Behandlungslösung vereinigt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlungslösung dadurch mit Sauerstoff in Kontakt bringt, daß man Sauerstoffgas oder ein Sauerstoff enthaltendes Gas durch die Behandlungslösung hindurchleitet.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß Sauerstoff als einziges Oxidationsmittel eingesetzt wird, um Fe(II) zu Fe(III) zu oxidieren.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlungslösung durch Einblasen von Luft oder durch Rühr- oder Umpumpeinrichtungen in Bewegung hält

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 98/07866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23G1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 795 628 A (CONDOROIL IMPIANTI S R L) 17 September 1997 cited in the application see claims 1,2,8	1-13
Y	MATHEWS C. T.: "The oxidation of aqueous ferrous sulphate solutions by molecular oxygen" PROCEEDINGS OF AUSTRALASIAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY, vol. 242, 1 June 1972, pages 47-56, XP002101598 Melbourne see table 6	1-5,8, 10,12,13
Y	EP 0 769 575 A (NOVAMAX ITB S R L) 23 April 1997 see examples 1,2	6,7,9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 1999

Date of mailing of the international search report

18/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/07866

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 497 (C-0774), 30 October 1990 -& JP 02 205692 A (NIPPON STEEL CORP), 15 August 1990 see abstract ---	11
A	CHER M.: "The kinetics of oxygenation of ferrous ion in phosphoric acid solution" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 77, 5 February 1955, pages 793-798, XP002101599 DC US see table VI ---	1,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 431 (C-640), 26 September 1989 -& JP 01 165783 A (KAWASAKI STEEL CORP), 29 June 1989 ---	
A	EP 0 792 949 A (USINOR SACILOR) 3 September 1997 see page 4; claims 1-6 ---	
A	EP 0 501 867 A (UGINE SA) 2 September 1992 see claims 1,2,4-6 ---	
A	DE 21 36 303 A (NEW CANADIAN PROCESSES LTD) 15 February 1973 ---	
A	US 4 707 349 A (HJERSTED NORMAN B) 17 November 1987 cited in the application ---	
A	EP 0 582 121 A (ITB SRL) 9 February 1994 cited in the application ---	
A	EP 0 505 606 A (ITB SRL) 30 September 1992 cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application

PCT/EP 98/07866

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0795628 A	17-09-1997	US 5785765 A	28-07-1998
EP 0769575 A	23-04-1997	IT MI952140 A	18-04-1997
		JP 9241874 A	16-09-1997
		US 5843240 A	01-12-1998
EP 0792949 A	03-09-1997	FR 2745301 A	29-08-1997
		AU 1488497 A	11-09-1997
		BR 9701076 A	01-09-1998
		CA 2198631 A	27-08-1997
		CN 1168823 A	31-12-1997
		JP 10001791 A	06-01-1998
		US 5851304 A	22-12-1998
EP 0501867 A	02-09-1992	FR 2673200 A	28-08-1992
		US 5690748 A	25-11-1997
		AT 175452 T	15-01-1999
		DE 69228080 D	18-02-1999
		FI 920787 A,B,	26-08-1992
DE 2136303 A	15-02-1973	BE 770361 A	24-01-1972
		GB 1365091 A	29-08-1974
		GB 1365092 A	29-08-1974
		DE 2166413 A	21-02-1972
US 4707349 A	17-11-1987	EP 0316487 A	24-05-1989
		CA 1286476 A	23-07-1991
		AT 79095 T	15-08-1992
EP 0582121 A	09-02-1994	IT 1255655 B	09-11-1995
		BR 9400478 A	17-05-1994
		CZ 9301618 A	15-02-1995
		DE 582121 T	16-06-1994
		FI 933474 A	07-02-1994
		HU 67521 A	28-04-1995
		JP 2819378 B	30-10-1998
		JP 6212463 A	02-08-1994
EP 0505606 A	30-09-1992	IT 1245594 B	29-09-1994
		AT 129753 T	15-11-1995
		DE 69114265 D	07-12-1995
		DE 69114265 T	18-04-1996
		DE 505606 T	03-02-1994
		DK 505606 T	04-12-1995
		ES 2082063 T	16-03-1996
		FI 920580 A	30-09-1992
		GR 3018681 T	30-04-1996
		JP 2655770 B	24-09-1997
		JP 4304391 A	27-10-1992
		US 5354383 A	11-10-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07866

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23G1/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C23G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 795 628 A (CONDOROIL IMPIANTI S R L) 17. September 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,8 ---	1-13
Y	MATHEWS C. T.: "The oxidation of aqueous ferrous sulphate solutions by molecular oxygen" PROCEEDINGS OF AUSTRALASIAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY, Bd. 242, 1. Juni 1972, Seiten 47-56, XP002101598 Melbourne siehe Tabelle 6 ---	1-5,8, 10,12,13
Y	EP 0 769 575 A (NOVAMAX ITB S R L) 23. April 1997 siehe Beispiele 1,2 ---	6,7,9
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Torfs, F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 497 (C-0774), 30. Oktober 1990 -& JP 02 205692 A (NIPPON STEEL CORP), 15. August 1990 siehe Zusammenfassung ---	11
A	CHER M.: "The kinetics of oxygenation of ferrous ion in phosphoric acid solution" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., Bd. 77, 5. Februar 1955, Seiten 793-798, XP002101599 DC US siehe Tabelle VI ---	1,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 431 (C-640), 26. September 1989 -& JP 01 165783 A (KAWASAKI STEEL CORP), 29. Juni 1989 ---	
A	EP 0 792 949 A (USINOR SACILOR) 3. September 1997 siehe Seite 4; Ansprüche 1-6 ---	
A	EP 0 501 867 A (UGINE SA) 2. September 1992 siehe Ansprüche 1,2,4-6 ---	
A	DE 21 36 303 A (NEW CANADIAN PROCESSES LTD) 15. Februar 1973 ---	
A	US 4 707 349 A (HJERSTED NORMAN B) 17. November 1987 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 582 121 A (ITB SRL) 9. Februar 1994 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 505 606 A (ITB SRL) 30. September 1992 in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07866

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0795628 A	17-09-1997	US 5785765 A	28-07-1998
EP 0769575 A	23-04-1997	IT MI952140 A	18-04-1997
		JP 9241874 A	16-09-1997
		US 5843240 A	01-12-1998
EP 0792949 A	03-09-1997	FR 2745301 A	29-08-1997
		AU 1488497 A	11-09-1997
		BR 9701076 A	01-09-1998
		CA 2198631 A	27-08-1997
		CN 1168823 A	31-12-1997
		JP 10001791 A	06-01-1998
		US 5851304 A	22-12-1998
EP 0501867 A	02-09-1992	FR 2673200 A	28-08-1992
		US 5690748 A	25-11-1997
		AT 175452 T	15-01-1999
		DE 69228080 D	18-02-1999
		FI 920787 A,B,	26-08-1992
DE 2136303 A	15-02-1973	BE 770361 A	24-01-1972
		GB 1365091 A	29-08-1974
		GB 1365092 A	29-08-1974
		DE 2166413 A	21-02-1972
US 4707349 A	17-11-1987	EP 0316487 A	24-05-1989
		CA 1286476 A	23-07-1991
		AT 79095 T	15-08-1992
EP 0582121 A	09-02-1994	IT 1255655 B	09-11-1995
		BR 9400478 A	17-05-1994
		CZ 9301618 A	15-02-1995
		DE 582121 T	16-06-1994
		FI 933474 A	07-02-1994
		HU 67521 A	28-04-1995
		JP 2819378 B	30-10-1998
		JP 6212463 A	02-08-1994
EP 0505606 A	30-09-1992	IT 1245594 B	29-09-1994
		AT 129753 T	15-11-1995
		DE 69114265 D	07-12-1995
		DE 69114265 T	18-04-1996
		DE 505606 T	03-02-1994
		DK 505606 T	04-12-1995
		ES 2082063 T	16-03-1996
		FI 920580 A	30-09-1992
		GR 3018681 T	30-04-1996
		JP 2655770 B	24-09-1997
		JP 4304391 A	27-10-1992
		US 5354383 A	11-10-1994